

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES



PATENTAMT

Int. Cl. 2:

C 07 C 89-00

C 07 C 93-04

13

1  
4  
1

DT 2136884 C3

# Patentschrift 21 36 884

①

②

③

④

⑤

⑥

Aktenzeichen: P 21 36 884.3-42

Anmeldetag: 23. 7. 71

Offenlegungstag: 1. 2. 73

Bekanntmachungstag: 5. 6. 75

Ausgabetag: 22. 1. 76

Patentschrift stimmt mit der Auslegeschrift überein

⑦

Unionspriorität:

③② ③③ ③①

⑧

Bezeichnung: Verfahren zur Herstellung von Alkoxy-propylaminen

⑨

Patentiert für: BASF AG, 6700 Ludwigshafen

⑩

Erfinder: Decker, Martin, Dr., 6700 Ludwigshafen; Hoffmann, Herwig, Dr.,  
6710 Frankenthal; Merkel, Karl, Dr., 6700 Ludwigshafen;  
Toussaint, Herbert, Dr., 6710 Frankenthal; Voges, Dieter, Dr.,  
6800 Mannheim

⑪

Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht gezogene Druckschriften:

Chemical Abstracts, 71, 3935 K

Comptes rendus, 264, 1967, S. 1496

Liebigs Ann. Chem., 660, 1062, S. 1 u. f.

## Patentanspruch:

Verfahren zur Herstellung von Alkoxy-propylaminen durch Umsetzung von alkoholische Gruppen aufweisenden Verbindungen mit Acrylnitril in Gegenwart einer Base als Katalysator zum Alkoxy-nitril, anschließende Neutralisation der Base durch Säurezusatz und katalytische Hydrierung des Alkoxy-nitrils zum Alkoxy-propylamin, dadurch gekennzeichnet, daß man dem Alkoxy-nitril vor der Hydrierung 0,1 bis 10 Gewichtsprozent Phosphorsäure, bezogen auf das Gewicht des Nitrils bzw. seiner Lösung, zusetzt.

Es ist bekannt, daß man ein- oder mehrwertige Alkoxy-propylamine dadurch erhalten kann, daß man zunächst an Acrylnitril einen ein- oder mehrwertigen Alkohol in Gegenwart eines basischen Katalysators anlagert und das entstandene Alkoxy-propionitril anschließend katalytisch hydriert. Eine Übersicht über die bekannten Verfahren findet sich beispielsweise in Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, 4. Auflage, Bd. 11/1.

Aminopropyläther mehrwertige Alkohole sind als Vorprodukte für die Bildung von Kunststoffen, wie z. B. Polyurethanen, Polyamiden und Epoxidharzen von erheblicher technischer Bedeutung.

Es ist schon bekannt, daß man bestimmte Alkoxy-propionitrile, die als Zwischenprodukte bei der in Rede stehenden Reaktion auftreten und die man auch gewinnen kann, am besten in Gegenwart einer Säure destilliert. Dieser Hinweis ist z. B. der deutschen Patentschrift 1244 150 zu entnehmen. Es galt jedoch bisher immer als unerlässlich, Alkoxy-propionitrile, die der Hydrierung unterworfen werden sollten, von dem in ihnen enthaltenden basischen Katalysator durch Neutralisation und gegebenenfalls Abtrennen des gebildeten Salzes zu befreien und die Hydrierung in einem im wesentlichen salzfreien und neutralen Medium durchzuführen.

Überträgt man diese Verfahrensweise in den technischen Maßstab, so erreicht man jedoch im allgemeinen nur eine Ausbeute von maximal etwa 80% der möglichen Ausbeute an Alkoxy-propylamin, bezogen auf das eingesetzte alkoholische Vorprodukt. Die Reinheit des so erhaltenen Alkoxy-propylamins beträgt auch nach Destillation im allgemeinen nur etwa 97%. Für viele Verwendungszwecke, insbesondere für die Kunststoffherstellung, ist diese geringe Reinheit und auch die geringe Ausbeute, die man nach den Erfahrungen vor allem dem Verlaufe der Hydrierreaktion zuschreiben hat, wirtschaftlich und technisch unzureichend.

Es wurde nun überraschend gefunden, daß man die Ausbeute an Alkoxy-propylaminen auf über 95% der berechneten Menge und die Reinheit des gewünschten Produkts auf über 99% steigern kann, wenn man die Stufe der katalytischen Hydrierung des Nitrils zum Alkoxy-propylamin in Gegenwart von Phosphorsäure durchführt.

Erfindungsgegenstand ist demnach ein Verfahren zur Herstellung von Alkoxy-propylaminen durch Umsetzung von alkoholischen Gruppen aufweisenden

Verbindungen mit Acrylnitril in Gegenwart einer Base als Katalysator, Neutralisation der Base nach der Bildung des Alkoxy-nitrils durch Säurezusatz und katalytische Hydrierung des Nitrils zum Alkoxy-propylamin, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man dem zu hydrierenden Alkoxy-nitril 0,1 bis 10 Gewichtsprozent Phosphorsäure, bezogen auf das Gewicht des Nitrils bzw. seiner Lösung, in freier Form zusetzt.

Ein bevorzugter Hydrierkatalysator ist ein Katalysator auf der Grundlage von Kobalt, z. B. Raney-Kobalt. Raney-Katalysatoren werden im allgemeinen für diskontinuierliche Hydrierungen verwendet, während man für kontinuierliche Verfahrensweisen bevorzugt Festbett-Katalysatoren, d. h. zum Beispiel Vollkontakte oder Trägerkontakte auf der Grundlage von Kobalt verwendet. Es ist im übrigen auch schon bekannt und für das vorliegende Verfahren durchaus von Vorteil, solche Kobalt-(träger-)Katalysatoren zu wählen, die durch den Zusatz von Natrium, Kalium oder Calcium, ferner Silber, Mangan, Chrom, Eisen, Kupfer, Palladium, Platin, Rhodium, Ruthenium, Wolfram oder Rhenium, weiterhin Phosphorsäure, Polyphosphorsäure oder Borsäure modifiziert sind. Die — bekannte — Modifizierung des Katalysators mit Phosphorsäure ist jedoch mit dem erfindungsgemäßen Zusatz nicht zu verwechseln, da im Falle eines mit Phosphorsäure modifizierten Katalysators keine freie Phosphorsäure vorliegt, diese vielmehr im Träger chemisch gebunden ist.

Es ist ein Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens, daß die Verfahrensstufe der Hydrierung bei verhältnismäßig niedriger Temperatur, z. B. bei 50 bis 150° C, insbesondere 60 bis 90° C durchführbar ist. Dabei wird zweckmäßig ein Wasserstoffdruck von z. B. 100 bis 300 atm eingehalten.

Zu dem erfindungsgemäßen Verfahren ist noch im einzelnen zu sagen:

Das Verfahren bezieht sich auf die Anlagerung von z. B. einwertigen Alkoholen wie Methanol, Athanol, Propanol, Isopropanol, Butanol, Octanol oder zweibis dreiwertigen Alkoholen wie etwa 2,5-Hexandiol, Äthylenglykol, Triglykol, Xylenglykol, 1,4-Cyclohexandimethanol oder auch Alkoholen, die Chlor-, Nitro-, Nitril- oder Carboxylgruppen enthalten können, an Acrylnitril. Demgemäß werden Verbindungen erhalten, die der allgemeinen Formel



entsprechen, wobei  $n$  die ganzzahligen Werte 1 bis 3 annehmen kann und R einen ein- bis dreiwertigen Rest mit 1 bis zum Beispiel 15 C-Atomen, insbesondere einen Alkylrest mit 1 bis 8 oder einen Alkylrest mit 2 bis 12 C-Atomen bedeutet.

Besonders bevorzugt ist die Anwendung des Verfahrens auf die Umsetzung von zweiwertigen Alkoholen, die 2 bis 8 Kohlenstoffatome in gerader Kette aufweisen, wie z. B. Hexandiol-(1,6) mit Acrylnitril im Molverhältnis 1:2, wobei jede alkoholische Gruppe reagiert und ein Bis-aminopropyläther des zweiwertigen Alkohols gebildet wird.

Für die Anlagerung von Acrylnitril an Alkohole eignen sich basische Katalysatoren wie Natriumcarbonat, Calciumhydroxid, Natriumalkoholate oder quartäre organische Ammoniumbasen, vor allem Natriumhydroxid und Kaliumhydroxid.

Die Umsetzung von Acrylnitril mit der alkoholischen Gruppen aufweisenden Verbindung geht in der Regel

bei 40 bis 110° C mit befriedigender Geschwindigkeit vor sich. Vorteilhaft ist es, eine Temperatur von 25 bis 65° C einzuhalten und ein Verhältnis von alkoholischen Hydroxylgruppen zu Acrylnitril zwischen 1:0,95 und 1:1,2, d. h. etwa äquivalente Verhältnisse einzuhalten. Nach der Additionsreaktion wird der Katalysator mit einer Säure neutralisiert. Es eignen sich hierfür z. B. Ameisen-, Essig-, Malein-, Methan-, Schwefel-, Salzsäure und insbesondere Phosphorsäure. Die Neutralisation ist im allgemeinen beendet, wenn eine mit dem Rohnitril gesättigte wäßrige Lösung einen pH-Wert von etwa 7 aufweist. In vielen Fällen läßt sich dabei das von der Neutralisation her-  
 5 stehende Salz in festem Zustand aus dem entstandenen Nitril abtrennen. Dies kann durch Filtrieren oder Abschleudern des Rohnitrils geschehen. Da das Ver-  
 10 fahren der Erfindung, soweit es sich um die Anlage-  
 reaktion handelt, vom Stande der Technik, wie beispielsweise in Houben—Weyl, loc. cit., be-  
 15 schrieben ist, nicht verschieden ist, wird auf spezielle Ausführungsweisen, insbesondere kontinuierliche oder diskontinuierliche Durchführung des Verfahrens,  
 nicht weiter eingegangen.

Erfindungsgemäß werden nunmehr dem rohen Alkoxypropionitril 0,1 bis 10%, insbesondere 0,2  
 25 100 Teile Phosphorsäure, bezogen auf das Ge-  
 wicht des Nitrils bzw. seiner Lösung, zugesetzt. Diese  
 Maßnahme ist für den Verfahrenserfolg entscheidend.

Hydriert man in Gegenwart von geringen Mengen Phosphorsäure — wie gesagt besonders vorteilhaft in  
 30 Gegenwart eines Kobalt-Katalysators — so erhält  
 man das gewünschte Alkoxy-propylamin in außeror-  
 dentlich hoher Ausbeute und hoher Reinheit; auch  
 die Lebensdauer des Katalysators, z. B. wenn es sich  
 um einen Festbett-Katalysator im kontinuierlichen  
 35 Verfahren handelt, wird verlängert, die Reaktionsge-  
 schwindigkeit gesteigert und ein praktisch farbloses  
 Produkt erhalten.

Es versteht sich von selbst, daß man dem rohen Nitril vor der Hydrierung unter den Reaktionsbedin-  
 40 gungen indifferente Lösungs- bzw. Verdünnungsmittel  
 zusetzen kann, wie z. B. 1,4-Dioxan, Tetrahydrofuran,  
 Aceton, Benzol, Toluol, Xylol, Diäthyläther, Polygly-  
 koläther, Methanol, Äthanol, n-Butanol oder Iso-  
 butanol. Der Verfahrenserfolg hängt jedoch nicht  
 von diesen Zusätzen ab, vielmehr kann man in vielen  
 Fällen auch ohne Lösungsmittel arbeiten.

In manchen Fällen ist es zweckmäßig, dem zu hy-  
 45 drierenden Gemisch neben dem erfindungsgemäßen  
 Phosphorsäurezusatz eine geringere oder größere  
 Menge Ammoniak, z. B. 10 bis 500 Gewichtsprozent,  
 bezogen auf das Gemisch, beizugeben; diese Maß-  
 nahme ist überraschenderweise auf die vorteilhafte  
 Wirkung der Phosphorsäure ohne Einfluß, was zeigt,  
 daß die Wirkung der Phosphorsäure nicht darin ge-  
 50 sehen werden kann, daß hierdurch die Hydrierung in  
 den sauren pH-Bereich verlagert wird.

Die in den folgenden Beispielen eingesetzten Men-  
 gen in Teilen beziehen sich, wenn nicht anders ver-

merkt, auf das Gewicht. Raumteile verhalten sich zu  
 Gewichtsteilen wie Liter zu Kilogramm.

#### Beispiel

- 5 In einem diskontinuierlichen Verfahren stellt man  
 1,4-Butan-diol-bis-(2-cyanoäthyl)-äther her. Zu die-  
 sem Zweck werden in einem Rührbehälter aus nicht  
 rostendem Stahl mit Kühlsystem 1800 Teile 1,4-But-  
 andiol, 5 Teile Hydrochinon und 40 Teile einer wäß-  
 10 rigen 50prozentigen Natronlauge gerührt. Aus einem  
 Vorratsbehälter läßt man im Verlauf von 3 Stunden  
 2150 Teile Acrylnitril zulaufen und hält die Tempe-  
 ratur des flüssigen Reaktionsgemisches auf 55 bis  
 60° C. Nachdem alles Acrylnitril zugelaufen ist, hält  
 15 man noch eine Stunde bei 60° C. Man neutralisiert  
 das Alkali mit 45 Teilen reiner Phosphorsäure und  
 trennt das in kristalliner Form ausfallende Natrium-  
 phosphat in einer auf 40° C gehaltenen Schleuder ab.  
 Das rohe Nitril hat einen Erstarrungspunkt von  
 20 36° C. Es wird nunmehr mit 20 Teilen Phosphorsäure  
 angesäuert.

Die Hydrierung der Bis-cyanoäthylverbindung zur  
 Bis-amino-propylverbindung geschieht nach der  
 Rieselmethode in einem senkrecht stehenden, zylind-  
 25 derförmigen Hochdruckhydrierreaktor, der ein Fas-  
 sungsvermögen von 1500 Volumteilen aufweist und  
 mit einem Kobaltvorkontakt in Strängen von 3 bis  
 4 mm Durchmesser gefüllt ist. Auf den Kopfteil des  
 30 Reaktors werden stündlich 3944 Teile rohes, Phos-  
 phorsäure enthaltendes Nitril und 10000 Teile flüs-  
 siges Ammoniak gepumpt; durch eine eigene Leitung  
 wird Wasserstoff in einer solchen Menge zugeführt,  
 daß im Reaktor ein Gesamtdruck von 250 atm bei  
 35 einer Temperatur von 60 bis 90° C aufrechterhalten  
 wird.

Am Reaktorboden wird über einen Druckabschei-  
 der kontinuierlich das flüssige, homogene Reaktions-  
 gemisch abgezogen und durch mehrstufige Destilla-  
 40 tion gereinigt. Dabei wird in der ersten Destillierstufe  
 Ammoniak abgetrennt und dem Hydrierreaktor  
 wieder zugeführt, in der zweiten Destillierstufe wird  
 die gewünschte Aminopropylverbindung gereinigt  
 und schließlich gewonnen.

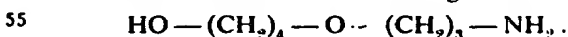
Man erhält 3984 Teile des Amins pro Stunde, was  
 45 einer Ausbeute von 98% entspricht. Das Produkt  
 weist eine Reinheit von 99,2% auf.

#### Vergleichsversuch

Beispiel 1 wird wiederholt, jedoch mit dem Unter-  
 50 schied, daß das Ansäuern des Rohnitrils mit Phos-  
 phorsäure unterbleibt.

Bei der Destillation des Rohamins werden stünd-  
 lich gewonnen:

Vorlauf: 615 Teile einer Verbindung der Formel



55 Hauptlauf: 3178 Teile, d. h. 78% der Theorie der  
 Bis-Amino-propylverbindung; die Reinheit des Amins  
 beträgt 96,8%.